

Quelques considérations déduites du spectre de résonance
de la vapeur diatomique de tellure,

par
P. SWINGS, et J. PIERARD,
Assistant à l'Université de Liège. Candidat en Sciences physiques
et mathématiques (*).

Un nombre important de travaux (1) ont été publiés depuis quelques années concernant le spectre de résonance de T_2 . L'examen de l'ensemble de ces travaux peut conduire à quelques résultats intéressants.

A) *Schema des niveaux de vibration et termes aristotéliens.* — On sait que ce schéma (2), qui est dressé à partir du spectre d'absorption de la vapeur, peut être discuté et corrigé en partant d'un nombre suffisant de séries de résonance. Si le schéma a été bien établi, on doit pouvoir y placer les différentes raies excitées comme passages de certains niveaux n'' de vibration dans l'état électronique normal E_0'' vers des niveaux n' de l'état électronique excité E_1'' ; et en partant de ces passages, on doit retrouver pour les fréquences des termes des séries de résonance les valeurs observées réellement.

Dans le cas du soufre S_2 , la discussion faite par M. J. Genard (3) a montré que le schéma, établi par Rosen, avait besoin d'être révisé. Dans le cas du tellure T_2 , on voit assez facilement que toutes les séries de résonance connues se laissent bien interpréter avec le schéma et la formule de Rosen. La formule théorique

(*) Présenté par M. Dehalu.

(1) RAKOWICZ-POGORZELSKA, C. R. Soc. pol. de Phys., 1928; ROSEN, ZS. f. Phys., 43, 69, 1927; KESSEL, C. R. Soc. pol. de Phys., vol. IV, 1929; LEGROS, Bull. Ac. roy. de Belg. (Cl. des Sc.), t. XVII, n° 6 1931; GENARD, *idem*, t. XVII, n° 10; GENARD et SWINGS, *idem*, t. XVII, n° 8-9, 1931; PIERARD, *idem*, t. XVII, n° 7, 1931 et t. XVIII, n° 2, 1932; PIERARD et MIGROTTE, *idem*, ROMPE, ZS. f. Phys., 65, 404-429, 1930; HEIL, *idem*, 1932; HIRSCHLAF, *idem*, 1932.

(2) Ou, si l'on veut, la formule générale du spectre de bandes.
(3) J. Genard, Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (Cl. des Sc.), 5^e série, t. XVII, n° 3, pp. 387-399.

D'ailleurs, si à partir du schéma de Rosen on détermine les passages $n'' \rightarrow n'$ correspondant aux raies excitatrices indiquées dans le tableau I et si l'on applique la formule (1), on trouve, comme l'ont montré les mesures publiées des séries de résonance, un excellent accord entre les valeurs mesurées et calculées des fréquences (1).

Il semble donc bien que le schéma dressé par Rosen soit correct. On remarquera que, sauf dans le cas des séries excitées par 4063 Cu I, 4359 Hg I, 4416 Cd et 4481 Mg II, le nombre de termes antistokésiens observé est nettement inférieur au nombre de termes auquel on devrait s'attendre d'après la valeur de n'' . En grand, lorsque la raie excitatrice avance vers le rouge, les valeurs de n'' vont en augmentant et l'on devrait donc avoir de plus en plus de termes antistokésiens (comme cela a été observé pour Na₂ et Li).

Pour interpréter cette pénurie en termes antistokésiens, on peut invoquer la question de la réabsorption, les variations des sensibilités des émulsions, même pour des différences de λ relativement faibles, et peut-être des questions de probabilités de passages.

B) *Valeur de dissociation.* — Nous savons que l'énergie de vibration d'une molécule diatomique s'écrit

$$E_0 = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu_n \left[1 - \left(n + \frac{1}{2} \right) x \right], \quad (3)$$

ν_n étant la fréquence caractéristique et x le facteur d'anharmonicité. Lorsque n augmente, E_0 tend vers une valeur maximum obtenue pour

$$n + \frac{1}{2} = \frac{1}{2x}$$

et qui, comme l'a montré Franck, correspond à la dissociation. On en tire tout de suite l'énergie de dissociation.

Dans le cas du Te₂, ν_n et x sont connus par les séries de résonance et valent 280,4 et 0,53; on obtient ainsi l'énergie de dissociation d'une molécule-gramme.

$$E = \frac{280,4 \times 280,4}{4 \times 0,53} = 29375 \text{ cm}^{-1} = 83000 \text{ cal.}$$

(1) Les discordances sont toujours inférieures à 20 cm⁻¹ et elles n'atteignent ces valeurs que pour des termes faibles ou des zones de dispersion faible.

donnée par Rosen est (en faisant abstraction de l'énergie de rotation)

$$\nu = \nu_0 - 280,4 n'' + 0,53 n''^2 \quad (1)$$

n'' étant le niveau de vibration finale de la molécule qui émet la raie.

Si l'on détermine les formules empiriques

$$\nu = \nu_{\text{exc.}} - b n + c n^2 \quad (2)$$

$\nu_{\text{exc.}}$ étant la fréquence de la raie excitatrice et n le numéro d'ordre de la raie (négatif pour les termes antistokésiens, positif pour les autres), on trouvera nécessairement pour b des nombres différents pour les différentes séries; et si la valeur 280,4 donnée par Rosen est exacte, il faut que toutes les valeurs trouvées des b soient inférieures à 280,4.

Tableau I.

Raie excitatrice.	Passage déduit du schéma de Rosen		Valeur de b , formule empirique (2)	Nombre de termes antistokésiens observés	Nombre de termes positifs observés.
	n''	n'			
4047 Hg I	3	49	248	2	20
4058 Pb II	5	23	246	3	20
4063 Cu I	2	46	245	2	18
4078 Hg I	2	46	247,2	0	15
4245 Pb II	40	24	241,3	3	7
4359 Hg I	4	8	246,2	4	34
4416 Cd	8	13	243	8	3
4481 Mg II	5	6	241	5	36
4678 Cd	7	3	243	5	4
4723 Zn II	8	3	243	4	4
4800 Cd	12	7	237	5	19
5005 N	13	3	237,4	3	5
5461 Hg I	17	0	240	4	0
6235 Hg I	29	1	218,4	0	5

Le tableau I montre que c'est bien le cas.

La méthode chimique de Wartenberg conduisait à environ 90.000 calories; l'accord paraît satisfaisant.

C) *Perturbations dans les niveaux de vibration; prédissociation.* — D'après un travail récent de Hirschlauff⁽¹⁾, les bandes de prédissociation de Te₂ commencent vers 3898 Å. A partir de là, (vers l'ultra-violet) les bandes deviennent floues.

Remarquons d'abord que le tableau I montre qu'on n'a jamais obtenu de séries de résonance pour des raies excitatrices de longueur d'onde inférieure à 4047 Å. Ceci provient probablement de ce qu'on se rapproche de la zone de prédissociation, où la fluorescence devient très faible. Les bandes floues correspondraient, d'après Hirschlauff, à n'' = 0 et n' ≥ 20. Il peut paraître assez étonnant, dès lors, que deux des raies excitatrices du tableau I: λ = 4088 PbII et λ = 4248 PbII, correspondent à n' = 23 et n' = 24.

On pourrait s'attendre à trouver au voisinage de la prédissociation des perturbations dans les niveaux de vibration. Cette question a déjà fait l'objet de discussions dans le cas du soufre S₂⁽²⁾. Nous avons donc repris la formule des bandes de Te₂ donnée par Rosen:

$$\frac{1}{\lambda} = 22671 + (163 n' - n'^2) - (250,4 n'' - 0,53 n''^2),$$

ou encore avec la notation du demi-quantum,

$$\frac{1}{\lambda} = 22714 + 164 \left(n' + \frac{1}{2} \right) - \left(n' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left[251 \left(n'' + \frac{1}{2} \right) - 0,53 \left(n'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right].$$

Au moyen de cette formule, nous avons calculé les fréquences correspondant à n'' = 0 et n' de 0 à 25. Nous avons ensuite comparé ces fréquences calculées aux valeurs mesurées, afin de voir si au voisinage de la prédissociation les désaccords deviennent plus prononcés. L'examen du tableau II montre qu'il n'en est rien.

(1) HIRSCHLAUFF, *ZS. f. Phys.*, n° 76, pp. 315-324, 1932.

(2) CHRISTY et NAVRE, *Physical Review*, vol. 37, 1931; J. GENARD, *Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (Cl. des Sc.)*, 5^e série, t. XVII, n° 6, 812-815.

Tableau II n'' = 0.

n'	v calculé.	v mesuré.	Différences (v mes.-v cal.).
0	22671	22671	0
1	22833	22835	+ 2
2	22993	22994	+ 1
3	23151	23132	- 19
4	23307	23290	- 17
5	23461	23444	- 17
6	23613	23600	- 13
7	23763	23748	- 15
8	23911	23902	- 9
9	24057	24052	- 5
10	24201	24200	- 1
11	24343	24342	- 1
12	24483	24486	+ 3
13	24621	24632	+ 11
14	24757	24779	+ 22
15	24891	24916	+ 25
16	25023	25050	+ 27
17	25153	25179	+ 26
18	25281	25302	+ 21
19	25407	25427	+ 20
20	25531	25545	+ 14
21	25653	25669	+ 16
22	25773	25789	+ 16
23	25891	25899	+ 8
24	26007	26004	- 6
25	26121	26092	- 29

Évidemment, il y aurait intérêt à reprendre cette question avec des spectres pris à forte dispersion.

D) *Variations des fluorescences observées.* — Dans la plupart des cas (excitation par Hg, Mg II, Cd et Pb II) la fluorescence varie fortement de coloration lorsque les conditions physiques varient. Ces variations peuvent être dues à une variation des bandes d'absorption, à une influence des chocs ou à la réabsorption. Des recherches sont actuellement en cours afin de voir l'influence de ces facteurs.

E) *Bandes d'absorption dans le rouge.* — On arrête d'habitude le spectre d'absorption vers 8000 Å. Or, il est certain que les bandes d'absorption doivent exister au moins jusque dans l'orangé, puisqu'on a pu exciter une série de résonance au moyen de la raie 6238 Å Hg I (1); il est probable, d'après la valeur calculée π' , que ces bandes ne peuvent apparaître qu'à haute température. L'étude expérimentale est en cours.

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège.
AVRIL 1932.

(1) Cette idée nous a été donnée par M. J. Genard, qui a trouvé la série excitée par $\lambda = 6235$ Hg I.